

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

REC'D 14 JUN 2000

WIPO PCT



PRIORITY DOCUMENT
 SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
 COMPLIANCE WITH
 RULE 17.1(a) OR (b)

EP 00/3993
 EJU

Bescheinigung

Die Degussa-Hüls Aktiengesellschaft in Frankfurt am Main/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Saures Bad zur galvanischen Abscheidung von glänzenden Gold- und Goldlegierungsschichten und Glanzzusatz hierfür"

am 17. Februar 2000 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig das Symbol C 25 D 3/48 der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 30. März 2000

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

300051

Aktenzeichen: 100 07 325.5

Saures Bad zur galvanischen Abscheidung von glänzenden Gold- und Goldlegierungsschichten und Glanzzusatz hierfür

Beschreibung:

Die Erfindung betrifft ein saures Bad zur galvanischen Abscheidung von glänzenden Gold- und Goldlegierungsschichten und einen Glanzzusatz hierfür.

Galvanische Goldbäder enthalten üblicherweise Gold und gegebenenfalls eines oder mehrere Legierungselemente in gelöster Form.

- Derartige Elektrolyte basieren überwiegend auf Goldcyanidkomplexen. Es ist erforderlich, diese Elektrolyte mit Hilfe von anorganischen und/oder organischen Säuren und Puffersalzen auf einen schwach bis mäßig sauren pH-Wert einzustellen.
- Damit aus solchen Bädern glänzende Gold- bzw. Goldlegierungsschichten abgeschieden werden, enthalten diese üblicherweise bestimmte anorganische oder organische Verbindungen als sogenannte "Glanzzsätze".

Ein typischer, sehr häufig eingesetzter Glanzzusatz ist, wie beispielsweise in DE 23 55 581 beschrieben, die Verbindung Pyridin-3-sulfonsäure.

Derartige Zusätze verschieben bzw. erweitern den Arbeitsbereich, also den Bereich anwendbarer Stromdichte, in dem ein glänzender Goldüberzug abgeschieden wird, in Richtung hoher Stromdichten. Die Anwendung höherer Stromdichten wiederum erlaubt die Abscheidung mit größerer Geschwindigkeit.

Andererseits ist der Arbeitsbereich derartiger Goldbäder auch vom pH-Wert des Elektrolyten abhängig. Hierbei gilt, daß bei höherem pH-Wert der Arbeitsbereich (anwendbarer Stromdichtebereich) eingeengt, gleichzeitig aber die Strom-

ausbeute und damit die Abscheidegeschwindigkeit gesteigert wird.

- Es war daher Aufgabe der Erfindung, eine Optimierung der Arbeitsbedingungen und der Abscheideleistung derartiger
5 saurer Goldbäder in der Hinsicht vorzunehmen, daß einerseits ein maximaler Stromdichte-Arbeitsbereich bei möglichst geringer negativer Beeinflussung durch pH-Wertänderungen und andererseits eine maximale Stromausbeute und Abscheidegeschwindigkeit erzielt wird.
- 10 Überraschend wurde nun gefunden, daß dies erreicht werden kann, wenn derartigen sauren Bäder zur Abscheidung von glänzenden Goldschichten als weiterer Glanzzusatz mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel I



- 15 zugefügt wird, worin

m die Zahlen 3 oder 4 und

R eine gerad- oder verzweigtkettige oder cyklische Alkylgruppe mit bis zu 20 C-Atomen und im Falle m = 4 auch eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit bis zu 10 C-Atomen, die gegebenenfalls ein- oder mehrfach mit gerad- oder verzweigtkettigen Alkylgruppen mit 1 bis 14 C-Atomen substituiert sein können,

bedeutet.

- 25 Gegenstand der Erfindung ist somit ein saures Bad zur galvanischen Abscheidung von glänzenden Gold- und Goldlegierungsschichten, enthaltend Gold und gegebenenfalls ein oder mehrere Legierungselemente in gelöster Form sowie mindestens eine organische Verbindung als Glanzzusatz, dadurch
30 gekennzeichnet, daß das Bad als weiteren Glanzzusatz mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel

R - SO_m-H

(I)

enthält, worin

m die Zahlen 3 oder 4 und

R eine gerad- oder verzweigtkettige oder cyklische Alkylgruppe mit bis zu 20 C-Atomen und im Falle m = 4 auch eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit bis zu 10 C-Atomen, die gegebenenfalls ein- oder mehrfach mit gerad- oder verzweigtkettigen Alkylgruppen mit 1 bis 14 C-Atomen substituiert sein können,

bedeutet.

Die Glanzzusätze gemäß Formel I sind ausgewählte Verbindungen aus den Klassen der Alkylsulfonate und der Alkyl-, Aryl- oder Heteroarylsulfate. In Formel I bedeutet, wenn m für die Zahlen 3 oder 4 steht, R eine gerad- oder verzweigtkettige oder cyklische Alkylgruppe mit bis zu 20 C-Atomen. Wenn m für die Zahl 4 steht, dann kann R auch eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit bis zu 10 C-Atomen sein, wobei diese ein- oder mehrfach mit gerad- oder verzweigtkettigen Alkylgruppen mit 1 bis 14 C-Atomen substituiert sein können.

Die Verbindungen der Formel I sind an sich bekannt und sind entweder kommerziell erhältlich oder ohne weiteres nach Standardverfahren herstellbar.

Diese Verbindungen sind ausreichend wasserlöslich und mit dem Galvanikbad kompatibel. Die Verbindungen haben Tensideigenschaften, wobei die entsprechende Wirkung bei einer Gesamtzahl an C-Atomen weniger als 4 verringert ist, und bei einer Gesamtzahl an C-Atomen von mehr als 20 im allgemeinen keine ausreichende Löslichkeit mehr gegeben ist.

Bevorzugte Glanzzusätze sind Verbindungen der Formel I in denen R für gerad- oder verzweigtkettige oder cyklische Alkylgruppen mit 5 bis 12 C-Atomen und insbesondere für verzweigtkettige Alkylgruppen mit 6 bis 10 C-Atomen steht.

- 5 Typische erfindungsgemäße Glanzzusätze sind

Pentylsulfonat	Pentylsulfat
Hexylsulfonat	Hexylsulfat
Heptylsulfonat	Heptylsulfat
Octylsulfonat	Octylsulfat
10 Nonylsulfonat	Nonylsulfat
Decylsulfonat	Decylsulfat
Dodecylsulfonat	Dodecylsulfat
Cyclohexylsulfonat	Cyclohexylsulfat

und deren Isomere.

- 15 Diese Verbindungen können auch in Form ihrer Salze vorliegen.

Verzweigtkettige und kurzkettigere Verbindungen eignen sich aufgrund der geringer ausgeprägten Schaumneigung besonders in Verfahren und Anlagen, bei denen eine starke Schaumbildung stört, z.B. in luftbewegten Elektrolyten, bei der Trommelbearbeitung, in Anlagen zur Hochgeschwindigkeitsabscheidung (Spritzanlagen) und in Anlagen zur selektiven Abscheidung, wie z.B. Tauchzellen.

- 25 Die Anwendung des erfindungsgemäßen weiteren Glanzzusatzes in sauren Bädern zur galvanischen Abscheidung von glänzenden Gold- und Goldlegierungsschichten erfolgt zweckmäßigerweise in einem Konzentrationsbereich von 0,01 bis 10 g/l. Besonders vorteilhaft sind erfindungsgemäße Bäder, die den Glanzzusatz gemäß Formel I in einer Konzentration von 0,1
30 bis 5 g/l enthalten.

Durch den erfindungsgemäßen Einsatz der Verbindungen der Verbindungen der Formel I als weiteren Glanzzusatz in galvanischen Goldbädern von ansonsten üblicher Zusammensetzung wird in unerwarteter Weise der anwendbare Stromdichte-

- 5 Arbeitsbereich erheblich erweitert und gleichzeitig die Stromausbeute und die Abscheideleistung zum Teil drastisch gesteigert.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Goldbäder kann von vielen gängigen und handelsüblichen galvanischen, schwach sauren Goldbädern ausgegangen werden, in dem diesen die entsprechende Menge an Verbindung der Formel I zugegeben wird. Die qualitative und quantitative Zusammensetzung derartiger Goldbäder ist dem Fachmann aus Literatur und Praxis bestens bekannt und bedarf daher keiner eingehenderer Erläuterung. Diese enthalten in jedem Fall Gold in gelöster Form, ausgehend von Goldsalzen oder Gold-Komplexsalzen, wobei überwiegend Goldcyanidkomplexe eingesetzt werden. Weiterhin können die Bäder Legierungselemente in Form gelöster Salze oder Komplexsalze enthalten. Weiterhin enthalten die Bäder anorganische und/oder organische Säuren, entsprechende Salze sowie gegebenenfalls Puffer- und Leitsalze, um den pH-Wert und die Leitfähigkeit einzustellen. Um glänzende, glatte Goldschichten abzuscheiden sind regelmäßig organische Verbindungen enthalten, die meist Tensideigenschaften haben und als Glanzbildner wirken. Ein typischer und bewährter derartiger Glanzbildner ist Pyridin-3-sulfonsäure.

Weiterhin kommen als konventionelle Glanzzusätze auch

Nicotinsäure,

Nicotinsäureamid,

- 30 3-(3-Pyridyl)-acrylsäure

3-(4-Imidazolyl)-acrylsäure

3-Pyridylhydroximethansulfonsäure

Pyridin

Picolin

Chinolinsulfonsäure

3-Aminopyridin

5 2,3-Diaminopyridin

2,3-Di-(2-pyridyl)-pyrazin

2-(Pyridyl)-4-ethansulfonsäure

1-(3-Sulfopropyl)-pyridiniumbetaín

1-(3-Sulfopropyl)-isocholiniumbetaín

10

und ihre Salze und Derivate in Betracht. Die erfindungsge-mäßen galvanischen Goldbäder enthalten typischerweise etwa

0,1 - 50 g/l Gold als Goldcyanidkomplex

15 0 - 50 g/l Legierungsmetalle wie Eisen, Kobalt,
Nickel, Indium, Silber, Kupfer, Cadmi-
um, Zinn, Zink, Wismut, Arsen, Antimon
als Salz oder Komplexsalz

10 - 200 g/l Citronensäure/Citrate als Puffer-
und/oder Leitsalze

20 0,1 - 10 g/l Pyridin-3-sulfonsäure als Glanzbildner

0,1 - 5 g/l Verbindung der Formel I als erfindungs-
gemäßen weiteren Glanzzusatz,

wobei der pH-Wert des Bades auf 3 bis 6 eingestellt wird,
vorzugsweise auf 4 bis 5.

Der Einsatz des erfindungsgemäßen Glanzzusatzes bewirkt eine Reihe praxisrelevanter Vorteile. So kann unter ansonsten unveränderten Bedingungen die Abscheideleistung deutlich gesteigert werden. Aufgrund des breiteren Arbeitsbereiches 5 ist die Feineinstellung der Arbeitsweise weniger kritisch, wobei die Gefahr einer sudigen Abscheidung wesentlich reduziert wird.

Es kann aber auch mit höheren pH-Werten bei unverändertem Arbeitsbereich gearbeitet werden. Damit ist es ebenfalls 10 möglich, die Abscheideleistung zu steigern.

Alternativ kann aber auch ein geringer Goldgehalt bei gleichbleibender Abscheideleistung verwendet werden. Die Vorteile liegen dabei in der geringeren Verschleppung durch an der Ware anhaftenden Elektrolyten und in der niedrigeren 15 Kapitalbindung.

Beispiel 1:

In einem Gold-Kobalt-Elektrolyten mit

10 g/l Gold in Form von Kaliumgold(I)-cyanid
20 0,5 g Kobalt als Kobaltsulfat
100 g/l Citronensäure
3 g/l Pyridin-3-sulfonsäure
mit Kaliumhydroxid auf pH 4,2 eingestellt

wird in einer Hullzelle (Versuchsbedingungen: platinierte 25 Titananode, Temperatur 50°C, Dauer 2 min, Bewegung 500 U/min durch Magnetrührstab 25 mm) bei einem Zellenstrom von 2 A ein Arbeitsbereich bis 3 A/dm² erzielt. Die Stromausbeute bei 3 A/dm² beträgt 48 %; die Abscheidegeschwindigkeit beträgt 0,98 µm/min.

30 Durch den Zusatz von 1 g/l Nonylsulfat wird die maximal anwendbare Stromdichte auf über 5 A/dm² gesteigert. Dies ent-

spricht einer Verbreiterung des Arbeitsbereichs um über 66 %.

Bei einem dann auf 4,4 erhöhten pH-Wert wird ein Arbeitsbereich bis 4 A/dm^2 erzielt; die Abscheideleistung beträgt
5 $1,05 \mu\text{m/min}$.

Bei pH 4,6 reicht der Arbeitsbereich bis 3 A/dm^2 und es wird eine Abscheidegeschwindigkeit von $1,15 \mu\text{m/min}$ erzielt.

Beispiel 2:

10 In einem Gold-Nickel-Elektrolyten mit

10 g/l Gold in Form von Kaliumgold(I)-cyanid

0,7 g Nickel in Form von Nickelsulfat

100 g/l Citronensäure

3 g/l Pyridin-3-sulfonsäure

15 mit Kaliumhydroxid auf pH 4,2 eingestellt

wird auf vorvernickelten Blechen der Größe $25 \times 40 \text{ mm}$ (Versuchsaufbau: 1 Liter Becherglas, platierte Titananode, Badbewegung 200 U/min durch Magnetrührstab 60 mm, Warenbewegung 5 cm/s) eine maximale Stromdichte von 3 A/dm^2 erreicht. Die kathodische Stromausbeute bei 3 A/dm^2 beträgt
20 52 % und die Abscheidegeschwindigkeit $1,0 \mu\text{m/min}$.

Durch den Zusatz von 0,5 g/l Decylsulfat wird die maximal anwendbare Stromdichte auf über 7 A/dm^2 gesteigert. Bei 7 A/dm^2 beträgt die Stromausbeute noch 26 %, die Abscheideleistung steigt auf $1,18 \mu\text{m/min}$. Dies entspricht einem Geschwindigkeitszuwachs um 18 %.

Beispiel 3:

In einem Gold-Eisen-Elektrolyten mit

- 10 g/l Gold in Form von Kaliumgold(I)-cyanid
0,05 g Eisen als Eisen(III)citrat
5 100 g/l Citronensäure
3 g/l Pyridin-3-sulfonsäure
mit Kaliumhydroxid auf pH 4,2 eingestellt

wird auf Blechen der Größe 25 x 40 mm (Bedingungen siehe Beispiel 2) eine maximale Stromdichte von 5 A/dm² erreicht.

- 10 Die kathodische Stromausbeute beträgt dabei 31 % und die Abscheidegeschwindigkeit 1,0 µm/min.

Durch den Zusatz von 4 g/l Hexylsulfat wird die maximal anwendbare Stromdichte auf über 6 A/dm² gesteigert. Bei 6 A/dm² beträgt die Stromausbeute noch 30 %; die Abscheide-15 leistung steigt auf 1,16 µm/min. Dies entspricht einem Geschwindigkeitszuwachs um 16 %.

Beispiel 4:

In einem Gold-Kobalt-Elektrolyten mit

- 20 10 g/l Gold in Form von Kaliumgold(I)-cyanid
0,5 g Kobalt als Kobaltsulfat
100 g/l Citronensäure
1 g/l 3-(3-Pyridyl)-acrylsäure
mit Kaliumhydroxid auf pH 4,2 eingestellt

25 wird in einer Hullzelle (Versuchsbedingungen: platinierte Titananode, Temperatur 50°C, Dauer 2 min, Bewegung 500 U/min durch Magnetrührstab 25 mm) bei einem Zellenstrom von 2 A ein Arbeitsbereich bis 5 A/dm² erzielt. Die Stromausbeute bei 5 A/dm² beträgt 26 %; die Abscheidegeschwindigkeit 30 beträgt 0,83 µm/min.

Durch den Zusatz von 1,5 g/l Octylsulfat wird die maximal anwendbare Stromdichte auf über 8 A/dm² gesteigert. Bei 8 A/dm² beträgt die Stromausbeute noch 19 %; die Abscheideleistung steigt auf 1,0 µm/min.

5

Beispiel 5:

Im Gold-Kobalt-Elektrolyten aus Beispiel 1 wird durch den Zusatz von 1 g/l Hexylsulfonat die maximal anwendbare Stromdichte auf über 5 A/dm² gesteigert. Bei 5 A/dm² beträgt die Stromausbeute 35,1 %, die Abscheideleistung steigt auf 1,13 µm/min. Dies entspricht einem Geschwindigkeitszuwachs um 15 %.

10

Beispiel 6:

15 Im Gold-Kobalt-Elektrolyten aus Beispiel 1 wird durch den Zusatz von 1 g/l Octylsulfonat die maximal anwendbare Stromdichte auf über 7 A/dm² gesteigert. Bei 7 A/dm² beträgt die Stromausbeute 26,2 %, die Abscheideleistung steigt auf 1,18 µm/min. Dies entspricht einem Geschwindigkeitszuwachs um 20 %.

20

Beispiel 7: Vergleichsbeispiel

In einem Gold-Kobalt-Elektrolyten (siehe Beispiel 1) aus

25 10 g/l Gold in Form von Kaliumgold(I)-cyanid
0,5 g Kobalt als Kobaltsulfat
100 g/l Citronensäure
mit Kaliumhydroxid auf pH 4,2 eingestellt

wird unter den Versuchsbedingungen von Beispiel 1 der Einfluß auf Arbeitsbereich und Abscheidegeschwindigkeit durch

Zugabe von Octylsulfat alleine, Pyridin-3-sulfonsäure alleine und beide Substanzen gemeinsam als Glanzzusätze ermittelt. Tabelle 1 zeigt das Ergebnis.

Die Kombination aus beiden Substanzen erweitert den Arbeitsbereich drastisch und bewirkt eine erhebliche Steigerung der Abscheidegeschwindigkeit.

Tabelle 1:

Octylsulfat	Pyridin-3-sulfonsäure	Arbeitsbereich (glänzend) bis	Abscheide- geschwindigkeit
-	-	2 A/dm ²	0,63 µm/min
2 g/l	-	2 A/dm ²	0,65 µm/min
-	3 g/l	3 A/dm ²	0,98 µm/min
2 g/l	3 g/l	5 A/dm ²	1,12 µm/min

Saures Bad zur galvanischen Abscheidung von glänzenden Gold- und Goldlegierungsschichten und Glanzzusatz hierfür

5 Patentansprüche:

1. Saures Bad zur galvanischen Abscheidung von glänzenden Gold- und Goldlegierungsschichten, enthaltend Gold und gegebenenfalls ein oder mehrere Legierungselemente in gelöster Form sowie mindestens eine organische Verbindung als Glanzzusatz,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Bad als weiteren Glanzzusatz mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel

15

 $\mathbf{R} - \mathbf{SO}_m\text{-H}$

(I)

enthält, worin

m die Zahlen 3 oder 4 und

\mathbf{R} eine gerad- oder verzweigtkettige oder cyklische Alkylgruppe mit bis zu 20 C-Atomen und im Falle $m = 4$ auch eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit bis zu 10 C-Atomen, die gegebenenfalls ein- oder mehrfach mit gerad- oder verzweigtkettigen Alkylgruppen mit 1 bis 14 C-Atomen substituiert sein können,

25

bedeutet.

2. Galvanisches Bad nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß es als weiteren Glanzzusatz mindestens eine Verbindung der Formel I enthält, worin \mathbf{R} eine gerad- oder

verzweigtkettige Alkylgruppe mit 5 bis 12 C-Atomen, vorzugsweise eine verzweigtkettige Alkylgruppe mit 6 bis 10 C-Atomen ist.

- 5 3. Galvanisches Bad nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,
daß es als weiteren Glanzzusatz die Verbindungen Pen-
tylsulfonat, Hexylsulfonat, Heptylsulfonat, Octylsulfo-
nat, Nonylsulfonat, Decylsulfonat, Dodecylsulfonat, Cy-
10 clohexylsulfonat, Pentylsulfat, Hexylsulfat, Heptylsul-
fat, Octylsulfat, Nonylsulfat, Decylsulfat, Dodecylsul-
fat, Cyclohexylsulfat oder deren Isomere enthält.
4. Galvanisches Bad nach den Ansprüchen 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
15 daß es 0,01 bis 10 g/l, vorzugsweise 0,1 bis 5 g/l, an
Verbindung der Formel I enthält.
5. Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel



worin

- 20 **m** die Zahlen 3 oder 4 und
- 25 **R** eine gerad- oder verzweigtkettige oder cykli-
schen Alkylgruppe mit bis zu 20 C-Atomen und
im Falle m = 4 auch oder eine Aryl- oder He-
teroarylgruppe mit bis zu 10 C-Atomen, die
gegebenenfalls ein- oder mehrfach mit gerad-
oder verzweigtketten Alkylgruppen mit 1 bis
14 C-Atomen substituiert sein können,

bedeutet,

als weiteren Glanzzusatz in sauren Bädern zur galvanischen Abscheidung von glänzenden Gold- und Goldlegierungsschichten, enthaltend Gold und gegebenenfalls ein oder mehrere Legierungselemente in gelöster Form sowie mindestens eine organische Verbindung als Glanzzusatz.

- 5
6. Verfahren zur galvanischen Abscheidung von glänzenden Gold- und Goldlegierungsschichten,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Abscheidung aus einem Bad gemäß den Ansprüchen
1 bis 4 bei einem pH-Wert-Bereich von 3 bis 6, vorzugsweise 4 bis 5, erfolgt.
- 10

Saures Bad zur galvanischen Abscheidung von glänzenden Gold- und Goldlegierungsschichten und Glanzzusatz hierfür

Zusammenfassung:

- 5 Die Erfindung betrifft ein saures Bad zur galvanischen Abscheidung von glänzenden Gold- und Goldlegierungsschichten und einen Glanzzusatz hierfür.

Durch Verbindungen der Formel I



10 worin

m die Zahlen 3 oder 4 und

R eine gerad- oder verzweigtkettige oder cyklische Alkylgruppe mit bis zu 20 C-Atomen und im Falle $m = 4$ auch eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit bis zu 10 C-Atomen, die gegebenenfalls ein- oder mehrfach mit gerad- oder verzweigtkettigen Alkylgruppen mit 1 bis 14 C-Atomen substituiert sein können,

15

20

bedeutet, als weiteren Glanzzusatz wird der Stromdichte-Arbeitsbereich bei geringer negativer Beeinflussung durch pH-Wert-Änderungen erweitert und die Stromausbeute und die Abscheideleistung erhöht.